

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10130424 A**

(43) Date of publication of application: **19.05.98**

(51) Int. Cl.

**C08K 3/04**

**C08L 21/00**

**// C09C 1/56**

(21) Application number: **08305758**

(71) Applicant: **ASAHI CARBON KK**

(22) Date of filing: **31.10.96**

(72) Inventor: **ASAZUMA TAKAHARU**

**(54) LOW HEAT BUILD-UP CARBON BLACK AND RUBBER COMPOSITION COMPRISING THE SAME**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a low heat build-up carbon black which has a combination of abrasion resistance and low heat build-up by increasing the amt. of a surface functional group of a carbon black to enhance interaction of the carbon black with a polymer such as a rubber component.

**SOLUTION:** This low heat build-up carbon black has basic properties such that the nitrogen adsorption

specific surface area ( $N_2SA$ ) is 70 to  $130m^2/g$  and the DBP oil absorption is 80 to  $130ml/100g$ . In addition to the above basic properties, the low heat build-up carbon black satisfies requirements such that, as measured by inverse gas chromatography(IGC) using diethyl ether as a probe, the measured value of the surface free energy ( $mJ/m^2$ ),  $I_{sp.DE}$ , satisfies formula I:  $I_{sp.DE}(mJ/m^2) > 0.083 \times N_2SA + 7.3$ , and, as measured by IGC using dichloromethane as the probe, the measured value of the surface free energy ( $mJ/m^2$ ),  $I_{sp.DC}$ , satisfies formula II:  $I_{sp.DC}(mJ/m^2) > 0.56 \times N_2SA + 32.0$ .

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130424

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 K 3/04

C 0 8 K 3/04

C 0 8 L 21/00

C 0 8 L 21/00

// C 0 9 C 1/56

C 0 9 C 1/56

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平8-305758

(22) 出願日 平成8年(1996)10月31日

(71) 出願人 000116747

旭カーボン株式会社

新潟県新潟市端島町2番地

(72) 発明者 朝妻 敬治

新潟県新潟市金巻新田40

(74) 代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54) 【発明の名称】 低発熱性カーボンブラックおよびこれを配合したゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、カーボンブラックの表面官能基の量を増加させてゴム成分などのポリマーとの相互作用を高めることにより耐摩耗性と低発熱性の両立を計ることを技術課題とする。

【解決手段】 窒素吸着比表面積 (N<sub>2</sub> S A) が70～130 m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量が80～130 ml/100gのカーボンブラックを含有するゴム組成物。 \*

$$I_{sp-DE} (mJ/m^2) > 0.083 \times N_2 S A + 7.3 \dots (1)$$

を満足し、かつ、プローブとしてジクロロメタンを用いたときの表面自由エネルギー (mJ/m<sup>2</sup>) 測定値 I<sub>sp-DC</sub> が下記式 (2) を満足するものであることを特徴とする低発熱性カーボンブラック。

$$I_{sp-DC} (mJ/m^2) > 0.56 \times N_2 S A + 32.0 \dots (2)$$

\* 0.0 g の基本特性を有するカーボンブラックにおいて、インバースガスクロマトグラフィー (Inverse Gas Chromatography、以下 IGC と略称する) 法を使用し、プローブとしてジエチルエーテルを用いたときの表面自由エネルギー (mJ/m<sup>2</sup>) 測定値 I<sub>sp-DE</sub> が下記式 (1) を満足するものであることを特徴とする低発熱性カーボンブラック。

【数1】

※ I<sub>sp-DC</sub> が下記式 (2) を満足するものであることを特徴とする低発熱性カーボンブラック。

【数2】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素吸着比表面積 ( $N_2 SA$ ) が  $70 \sim 130 m^2/g$ 、DBP吸油量が  $80 \sim 130 ml/100 g$  の基本特性を有するカーボンブラックにおいて、インバースガスクロマトグラフィー (Inverse

$$I_{sp-DE} (mJ/m^2) > 0.083 \times N_2 SA + 7.3 \dots (1)$$

を満足し、かつ、ブロープとしてジクロロメタンを用いたときの表面自由エネルギー ( $mJ/m^2$ ) 測定値  $I_{sp-DC}$  が下記式 (2)

※ 【数2】

$$I_{sp-DC} (mJ/m^2) > 0.56 \times N_2 SA + 32.0 \dots (2)$$

を満足するものであることを特徴とする低発熱性カーボンブラック。

【請求項2】 ゴム成分100重量部当り、請求項1記載のゴム用カーボンブラック20～150重量部を含有することを特徴とするゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、IGCにより測定された特定の表面エネルギーをある特定範囲よりも大きくすることにより耐摩耗性などの補強性、機械的特性を保持しながら発熱性を顕著に低減できるゴム用低発熱性カーボンブラック、およびこのカーボンブラックをゴム成分に配合してなる耐摩耗性と低発熱性を両立させたゴム組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】カーボンブラックがゴムに配合された場合、補強性などの機械的特性を改良する性能を有することから、タイヤをはじめとする各種自動車用部品などに広く用いられており、最終製品の要求性能により、各種特性をもつカーボンブラックが選択されて使用されている。

【0003】近年、ゴム製品の要求性能は向上を続けており、その要求の一つとしてゴム組成物の耐摩耗性と低発熱性という従来では二律背反特性の同時満足が望まれている。この二律背反事項を解決するために、多くの技術思想があり、これを利用した種々の特徴をもつ従来技術がある。

【0004】たとえば、カーボンブラック凝集体のモード径当たりの分布幅を一定値以上とすることにより耐摩耗性と低発熱性の両立を計った例〔特公平1-5397号および特開平1-201367号 出願人：東海カーボン(株)〕、高ストラクチャーとし、かつ凝集体分布を制御することにより解決を計った例〔特公平4-1526号、特開平6-184364号 出願人：昭和キャボット(株)〕、カーボンブラック凝集体の空隙容積(PV)および空隙径(Dp)をある一定値以上とすることにより解決を計った例〔特開平2-32136号、特開平3-50249号 出願人：東海カーボン(株)〕などが耐摩耗性と低発熱性という二律背反現象の解消のため提案されている。

$$I_{sp-DE} (mJ/m^2) > 0.083 \times N_2 SA + 7.3 \dots (1)$$

\* Gas Chromatography、以下IGCと略称する)法を使用し、ブロープとしてジエチルエーテルを用いたときの表面自由エネルギー ( $mJ/m^2$ ) 測定値  $I_{sp-DE}$  が下記式 (1)

## 【数1】

※  $I_{sp-DC}$  が下記式 (2)

## 【数2】

【0005】しかしながら、前述のようなカーボンブラックアグリゲート特性の制御により前述の目的を達成させることには限界があり、いずれかの特性について妥協点を設定することを余儀なくされていたのが現状であった。

【0006】この他には、水分吸着量をある一定値以下という特性をもったカーボンブラックを適用することによりこの問題を解決しようとする試み〔特開平7-41694号 出願人：東海カーボン(株)〕がなされているが、この解決方法はカーボンブラック表面の表面官能基の量を減少させるものであり、ゴムとの相互作用、すなわち耐摩耗性の低下をもたらす可能性がある。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の特開平7-41694号公報で記載されているのとは逆の方向であるカーボンブラックの表面官能基の量を増加させることによりゴム成分などのポリマーとの相互作用を高めることにより耐摩耗性と低発熱性の両立を計ることを技術課題とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記カーボンブラックの量と耐摩耗性および低発熱性との関連について研究を進めた結果、ただ単にカーボンブラック表面の官能基を増やすことがポリマーとの相互作用を増大するのではなく、ある場合にはむしろ相互作用を低下させることさえあることを見出し、表面官能基の中でも逆相ガスクロマトグラフィーにおける  $I_{sp-DE}$  および  $I_{sp-DC}$  で測定される表面基が従来よりも強い相互作用すなわち耐摩耗性の向上をもたらす、かつ発熱性での性能低下を伴うことがないことを見出して本発明に達したものである。

【0009】すなわち、本発明の第一は、窒素吸着比表面積 ( $N_2 SA$ ) が  $70 \sim 130 m^2/g$ 、DBP吸油量が  $80 \sim 130 ml/100 g$  の基本特性を有するカーボンブラックにおいて、インバースガスクロマトグラフィー (Inverse Gas Chromatography、以下IGCと略称する)法を使用し、ブロープとしてジエチルエーテルを用いたときの表面自由エネルギー ( $mJ/m^2$ ) 測定値  $I_{sp-DE}$  が下記式 (1)

## 【数3】

を満足し、かつ、プローブとしてジクロロメタンを用いたときの表面自由エネルギー ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) 測定値  $I$  \*

$$I_{\text{sp-DC}} (\text{mJ}/\text{m}^2) > 0.56 \times N_2\text{SA} + 32.0 \dots (2)$$

を満足するものであることを特徴とする低発熱性カーボンブラックに関する。

【0010】本発明においてカーボンブラックの特定に用いられる極性成分の中でプローブとしてジエチルエテルを用いた測定値の  $I_{\text{sp-DE}}$  は酸性の極性成分に対応し、一方ジクロロメタンをプローブとしたときの測定値  $I_{\text{sp-DC}}$  は塩基性の極性成分に対応する。

【0011】前述の2種の極性成分を用いた広範囲のカーボンブラックおよび各種処理を行ったカーボンブラックの表面自由エネルギーを測定するとともに、その他の物理化学的特性を測定し、これらカーボンブラックの表面自由エネルギーやその他の物理化学的特性と配合ゴム組成物におけるゴム特性との関連性を調査・検討を行い、 $I_{\text{sp-DE}}$  および  $I_{\text{sp-DC}}$  の値が共に従来よりも高い値を有するカーボンブラックにおいては、ゴム組成物の耐摩耗性を保持しながら、発熱性を顕著に低減できることが明らかとなった。このような  $I_{\text{sp-DE}}$  および  $I_{\text{sp-DC}}$  の両特性がともに高位にあるカーボンブラックを得るためには、カーボンブラックを酸化処理し、さらに熱処理を加えることにより達成することができる。

【0012】酸化処理のみを施した場合は  $I_{\text{sp-DE}}$  値での増大が支配的であり、このために発熱特性では改良が見られるが、他方の耐摩耗性では低下が見られる。しかしながら、この酸化処理されたカーボンブラックを更に熱処理することにより  $I_{\text{sp-DE}}$  値を効果的に上昇させることができ、配合ゴム組成物の発熱性を一層改善するとともに、 $I_{\text{sp-DC}}$  値の上昇により耐摩耗性の特性も改良することができることを見出したことが本発明の基礎となっている。

【0013】これらのことから、カーボンブラックの極性成分の中で  $I_{\text{sp-DE}}$  は主として発熱性を改良する方向に寄与するポリマーとの相互作用に関連しているものと推察され、 $I_{\text{sp-DC}}$  は主として耐摩耗性の特性を改良する方向に寄与するポリマーとの相互作用に関連しているものと推察される。

【0014】本発明でのカーボンブラックの第1段階の処理である酸化処理においては、酸化処理剤としては、オゾンおよび/または硝酸水溶液を用いるのが望ましい。

【0015】オゾン処理の場合は室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) 以下の温度で  $0.5 \sim 1.0$  容量%の濃度で行い、またカーボンブラックに作用させるオゾン量は  $1 \text{ kg}$  のカーボンブラックに対して1時間当たり  $10 \text{ g}$  以上、好ましくは  $20 \text{ g} \sim 30 \text{ g}$  の量で処理するのが望ましい。また、処理時間としては前記オゾン濃度で3時間を越える長時間にわたって処理しても  $I_{\text{sp-DE}}$  値の上昇効果は飽和状態となるために、これ以下の処理時間とするのが望ましい。

\* $I_{\text{sp-DC}}$  が下記式 (2)

【数4】

【0016】酸化処理に硝酸水溶液を用いる場合は、硝酸の濃度として  $1.0 \sim 10.0$  重量%の水溶液により処理するが、より望ましい濃度としては、 $2.0 \sim 7.0$  重量%である。 $1.0$  重量%以下の硝酸濃度の場合には発熱特性の改良に有効と推定される極性成分  $I_{\text{sp-DE}}$  の数値の上昇が望ましい範囲に到達せず、また  $10.0$  重量%以上の硝酸濃度の水溶液で処理した場合は  $I_{\text{sp-DE}}$  値の上昇は認められるが、その値は飽和状態となるのでこの濃度を上限とする。

【0017】前述の酸化処理に引き続いて熱処理することにより本発明に好適なカーボンブラックを得ることができるが、酸化条件を適切に制御することにより熱処理なしでも前述の要件を満たすカーボンブラックを一段で得ることも可能である。

【0018】しかし、より確実にカーボンブラックの表面自由エネルギー、特に  $I_{\text{sp-DE}}$  及び  $I_{\text{sp-DC}}$  の大きさを制御するためには酸化処理と熱処理を組み合わせるのが望ましい。前記熱処理は、 $300 \sim 600^\circ\text{C}$  の温度で30分～3時間行うことにより達成することができるが、窒素ガスなどの不活性雰囲気中、 $400 \sim 500^\circ\text{C}$  で1～2時間処理するのがより好適である。望ましい処理温度、処理時間を下回った場合には耐摩耗性の向上に寄与すると考えられる極性成分  $I_{\text{sp-DC}}$  の値が本発明の範囲に達しないことがあり、また処理時間、処理温度が上記の条件を上回った場合には逆に極性成分の低下をもたらすことがあるので好ましくない。

【0019】物理化学特性の測定方法

本発明カーボンブラックの物理化学特性を測定するための方法および装置は次のとおりである。

【0020】(1) 窒素吸着比表面積 ( $N_2\text{SA}$ ) : ASTM D-3037-93 B法に記載の方法により測定し、単位重量当たりの表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) で表示する。

【0021】(2) DBP吸油量: JIS K6221-82の6.1.2項A法に記載の方法により測定し、カーボンブラック  $100 \text{ g}$  当たりで吸収されるジブチルフタレート (DBP) の  $\text{ml}$  数 ( $\text{ml}/100 \text{ g}$ ) で表示する。

【0022】(3) よう素吸着量: JIS K6221-82の6.1.1項に記載の方法により測定し、単位重量当たりで吸着されるよう素のミリグラム ( $\text{mg}/\text{g}$ ) で表示する。

【0023】(4) カーボンブラック表面エネルギー  $I_{\text{sp-DE}}$  および  $I_{\text{sp-DC}}$  の測定: 本発明において必須条件となっているカーボンブラック表面自由エネルギー  $I_{\text{sp-DE}}$  および  $I_{\text{sp-DC}}$  の数値の測定は、Rubber Chem. Technol., 第64巻、第559ページ

および同第714ページ(1991年)においてWang, M. J., Wolff, S., Donnet, J.-B.により報告された論文に記載の測定方法を参考にして行った。

I) 測定に使用したガスクロマトグラム: 島津製作所製GC-14A、水素炎イオン化検出器装備。

II) カラム充填用カーボンブラック試料および測定カラムの調製

未処理および処理したカーボンブラックを篩上に置き、振とうさせて篩分けを行って粒子径が0.25~0.50mmの粒子を取り出してカラム充填用試料とし、内径3mm、長さ100mmのステンレス製カラムに前記篩分け後の試料を充填して測定用カラムとする。

III) ガスクロマトグラムの測定条件

1) 180℃に保持したカラムにヘリウムを毎分30mlの速度で流してコンディショニングを行ってベースラインを安定させた後、キャリアガスとして流速20ml\*

$$V_n = D_j (t_r - t_m) (1 - P_w/P_o) T_c/T_f \quad (3)$$

ここで、D: 石ケン膜流量計で測定された未補正の流速 (ml/分)

$t_r$ : 各プローブのリテンション時間 (分)

$t_m$ : 非極性プローブ (この場合はメタン) により測定されるゼロリテンション対照時間 (分)

$P_w$ : フローメーターの温度における純水の蒸気圧 (kgf/cm<sup>2</sup>)

※

$$j = [3 (P_1/P_{ou})^2 - 1] / [2 (P_1/P_{ou})^3 - 1] \quad (4)$$

ここで、 $P_1$ : カラム入口での圧力 (kgf/cm<sup>2</sup>)

$P_{ou}$ : カラム出口での圧力 (kgf/cm<sup>2</sup>)

4) 表面自由エネルギー ( $\Delta G$ ) の算出

ガス状態にある各プローブにおけるカーボンブラック表★30

$$\Delta G = -RT \ln (C \cdot V_n / S \cdot g) \quad (5)$$

ここで、R: ガス定数 (8.314×10<sup>-3</sup> kJ/mol·K)

T: カラム温度 (°K)

$V_n$ : プローブのリテンション容積 (ml)

S: 試料カーボンブラックの比表面積 (N<sub>2</sub> SA, m<sup>2</sup>/g)

☆

$$\sigma = 1.33 \times (M/\rho N)^{2/3} \times 10^{14} \quad (6)$$

ここで、M: プローブの分子量 (g/mol)

$\rho$ : プローブの密度 (g/cm<sup>3</sup>)

N: アボガドロ数 (6.022169×10<sup>23</sup>/mol)

前記(6)式から算出された各プローブの分子断面積 (nm<sup>2</sup>) は、

n-プロパン (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) :  $\sigma_3 = 0.356$

n-ブタン (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) :  $\sigma_4 = 0.391$

n-ペンタン (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) :  $\sigma_5 = 0.442$

n-ヘキサン (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) :  $\sigma_6 = 0.481$

n-ヘプタン (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>) :  $\sigma_7 = 0.518$

ジエチルエーテル :  $\sigma_e = 0.407$

\* /分のヘリウムを用い、カラム温度180℃で測定を実施した。

2) カーボンブラックを充填したカラムにプローブとしてn-アルカンを注入し、分子断面積 ( $\sigma$ ) に対する標準自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) の関係を求める。n-アルカンとしては、n-プロパン、n-ブタン、n-ペンタン、n-ヘキサンおよびn-ヘプタンをプローブとして用いた。また、極性成分 ( $I_{sp}$ ) を測定する場合、ジエチルエーテル (DE) をプローブとしたときの値を  $I_{sp-DE}$ 、ジクロロメタン (DC) の時の値を  $I_{sp-DC}$  として測定した。なお、この時、各プローブの注入量は0.1μlを越えないようにした。

3) 各プローブ成分のリテンション容積  $V_n$  (ml) の算出

各プローブ成分のリテンション容積  $V_n$  (ml) は、次式により算出する。

【数5】

※  $P_o$ : フローメーターの圧力 (kgf/cm<sup>2</sup>)

20  $T_c$ : カラム温度 (°K)

$T_f$ : フローメーターの温度 (°K)

j: ジェイムス・マーティン (James-Martin) 因子で、次の式で求められる。

【数6】

★面における吸着状態での標準自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ , kJ/mol) は次の式で計算される。

【数7】

☆  $g$ : カラム中のカーボンブラック重量 (g)

C: 定数 (=299)

5) プローブの分子断面積 ( $\sigma$ , nm<sup>2</sup>) の算出

各プローブの分子断面積  $\sigma$  (nm<sup>2</sup>) はつぎの式で算出される。

【数8】

ジクロロメタン :  $\sigma_c = 0.297$

40 n-アルカンをプローブとしたときの分子断面積 ( $\sigma$ ) 対標準自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) をプロットすると図1に示すように直線関係となる (直線1とする)。一方、ジエチルエーテル (分子断面積  $\sigma_e$ ) およびジクロロメタン (分子断面積  $\sigma_c$ ) をプローブとして標準自由エネルギー変化 (それぞれ  $\Delta G_e$  および  $\Delta G_c$  とする) は直線1から外れ、いずれも高い数値を示す (図1参照)。

6) 表面自由エネルギー  $I_{sp-DE}$  および  $I_{sp-DC}$  の算出  
図1に示すようにジエチルエーテルおよびジクロロメタンをプローブとしたときの分子断面積対標準自由エネルギー

ギー変化は、 $n$ -アルカンをプローブとした場合の直線関係から逸脱し、それぞれ $\Delta G_e$ と $\Delta G_c$ となる。ジエチルエーテルおよびジクロロメタンの分子断面積（それぞれ $\sigma_e$ および $\sigma_c$ ）における直線1からの隔たりを $\Delta^*$

$$I_{sp-DE} \text{ (mJ/m}^2\text{)} = \Delta\Delta G_e / N \cdot \sigma_e \quad (7)$$

$$I_{sp-DC} \text{ (mJ/m}^2\text{)} = \Delta\Delta G_c / N \cdot \sigma_c \quad (8)$$

【0024】本発明の第2はゴム成分100重量部当り、請求項1記載のゴム用カーボンブラック20～150重量部を含有することを特徴とするゴム組成物に関する。

【0025】本発明で用いられるカーボンブラックを配合されるゴム成分としては任意のゴム成分例えば、天然ゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、スチレン・ブタジエンゴムなどの各種ジエン系合成ゴム、ジエン系成分を含有するオレフィン系合成ゴム（IIR、EPDMなど）などがあるが、最も本発明カーボンブラックの特性を活かすゴム種としては溶液重合スチレン・ブタジエンゴムの使用が好適である。

【0026】

【実施例】次に実施例を示して本発明をさらに詳しく説明するが、本発明がこの実施例により限定されるものではない。

【0027】実施例1（オゾンによる酸化処理と熱処

\* $\Delta G_e$ および $\Delta\Delta G_c$ とすると、それぞれの極性成分の $I_{sp-DE}$ および $I_{sp-DC}$ は次の式で算出される。

【数9】

※理)

(1) - 1 オゾン酸化処理カーボンブラックの調製  
内部に幅10mmのかき上げ羽根4枚を対称的に設置した内径200mm、長さ1000mmの内筒状のステンレス製の回転ドラム型反応管中に造粒・乾燥工程を経たHAF級高ストラクチャーカーボンブラック（旭#70-IH、 $N_2SA$  78.0 $\text{m}^2/\text{g}$ ；DBP吸油量 125 $\text{ml}/100\text{g}$ ）2kgを充填し、20g/時間のオゾンを発生するように設定したオゾン発生機より発生されたオゾンを含む空気を1.5 $\text{Nm}^3/\text{時間}$ の流量でこれに通気させ、前記回転ドラムを5rpmで回転させながら室温で反応させた。未処理及び反応時間として1時間、2時間および3時間処理したカーボンブラックを調製した。この時の物理化学特性およびIGCにより測定した表面エネルギーについて表1に示した。

【0028】

【表1】

特 性      Run No.	1	2	3	4
$N_2SA(\text{m}^2/\text{g})$	78.0	78.5	79.4	80.5
$IA(\text{mg/g})$	70.2	52.3	39.4	20.1
DBP( $\text{ml}/100\text{g}$ )	125	125	126	127
$I_{sp-DE}(\text{mJ/m}^2)$	10.7	14.3	21.3	26.5
$(0.083 \times N_2SA + 7.3)$	13.8	13.8	13.9	14.0
$I_{sp-DC}(\text{mJ/m}^2)$	59.1	58.5	58.1	58.1
$(0.53 \times N_2SA + 32)$	75.7	76.0	76.5	77.1
処理時間 (h)	0	1	2	3

【0029】(1) - 2 熱処理カーボンブラックの調製

(1) - 1で調製したオゾン処理カーボンブラック（Run No. 1は未処理）について前記Run No. 1～4の試料をドラム型反応管中で、窒素ガスを0.5

$\text{Nm}^3/\text{時間}$ の速度で通気しながら450℃の温度で1時間の加熱処理を行った。この時の結果をRun No. 5～8として表2に示した。

【0030】

【表2】

特 性	Run No.	5	6	7	8
N <sub>2</sub> SA(m <sup>2</sup> /g)		78.0	79.1	80.3	81.5
IA(mg/g)		73.3	65.2	60.8	54.2
DBP(ml/100g)		125	125	124	126
I <sub>p-DE</sub> (mJ/m <sup>2</sup> )		14.8	21.5	25.6	28.8
(0.083×N <sub>2</sub> SA+7.3)		13.8	13.9	14.0	14.1
I <sub>p-DE</sub> (mJ/m <sup>2</sup> )		75.0	80.2	84.7	88.1
(0.53×N <sub>2</sub> SA+32)		75.7	76.3	77.0	77.6

## 【0031】(2) ゴム配合特性

表1および表2のRun No. 1～8のカーボンブラックを用いて、次の表3に示す配合割合で溶液重合スチレン・ブタジエンゴム〔商品名：SL552、日本合成\*

\*ゴム(株)製〕に配合し、この配合物を145℃の温度で40分間加硫処理を行ってゴム配合物を調製した。

## 【0032】

## 【表3】

配 合 成 分	重 量 部
溶液重合SBR (SL552)	100
カーボンブラック	50
亜鉛華	3
ステアリン酸	1
TBBS (加硫促進剤)	1
硫 黄	1.75

【0033】調製されたゴム組成物について耐摩耗性、発熱性などのゴム特性を測定し、その結果を表4～5に示す。なお、各ゴム特性の測定試験のうち損失係数および耐摩耗性の測定は下記の方法により行い、その他の特性はJIS K6301「加硫ゴム物理試験法」に記載の方法で行った。

## 【0034】i) 損失係数(tanδ)の測定

(株)岩本製作所製のVisco Elastic Spectrometerを用い、次の条件により損失係数(tanδ)を測定した。なお、表4～5中の損失係数の値は表1中のRun No. 1(未処理品)を100としたときの指数であり、この値が小さいほど低発熱性であることを示す。

測定試験片の形状：長さ35mm、幅5mm、厚さ2mm

m

測定周波数 : 50Hz

測定温度 : 60℃

動的歪み率 : 1%

## 【0035】ii) 耐摩耗性(ランボーン摩耗試験)

耐摩耗性はランボーン摩耗試験機を用い、次の条件により測定した。なお、表4～5中の耐摩耗性の数値は、表1のRun No. 1(未処理品)を100として示したものであり、この指数値が大きいほど高い耐摩耗性を有することを示す。

測定試験片の形状：直径49mm、厚さ5mm、

砥石の性状 : 直径175mm、厚さ22mm、砥

粒C、粒度80、結合度K

添加カーボランダム粉：デンシック#90、添加速度1

5 g/分

\*【0036】

試験片の回転数 : 339 rpm

【表4】

スリップ率 : 25%および60%

\*

ゴム特性 Run No.	1	2	3	4
反発弾性 (%)	61	63	63	64
損失係数(tan δ)	100	95	93	92
ランボーン 耐摩耗性指数				
スリップ率 25%	100	98	95	91
スリップ率 60%	100	85	74	67
硬度(Hs)	66	66	65	64
300%モジュラス (MPa)	15.9	12.9	12.3	9.9
引張り強さ(MPa)	24.1	23.5	23.1	21.6
伸び (%)	401	438	483	527

【0037】

【表5】

ゴム特性 Run No.	5	6	7	8
反発弾性 (%)	62	64	64	65
損失係数(tan δ)	99	91	90	87
ランボーン 耐摩耗性指数				
スリップ率 25%	98	101	102	102
スリップ率 60%	90	103	105	106
硬度(Hs)	66	66	64	64
300%モジュラス (MPa)	16.0	16.0	15.8	15.7
引張り強度(MPa)	22.8	22.4	22.6	22.0
伸び (%)	383	379	380	377

【0038】表4および表5の結果から明らかなように、オゾン処理のみのサンプル(Run No. 2~4)において、 $I_{sp-DE}$ の値では本発明を満足しているが、 $I_{sp-DC}$ の値では満足していないために、発熱性

(損失係数)において低下が認められているが、同時に耐摩耗性(ランボーン摩耗)でも大きく低下し、特にスリップ率60%(より過酷な条件)では特性低下が著しい。一方、熱処理のみを行ったRun No. 5ではI



$s_p-Dc$ の値で本発明の要件を満たしていないために、損失係数での改良は認められず、また耐摩耗性でもRun No. 1よりも低下していることが認められる。これに反して、オゾンにより酸化処理し、さらに窒素气流中で熱処理した実施例Run No. 6～8では耐摩耗性においてはいずれのスリップ率でも対照例のRun No. 1の値を上回っており、さらに発熱性の指標である損失係数でも対照例を大きく下回って特性が改良されていることが認められる。

【0039】実施例2（硝酸水溶液による酸化処理と熱処理）

（2）-1 硝酸水溶液による酸化処理カーボンブラック\*

特性	Run No.	9	10	11	12
硝酸濃度 (重量%)		未処理	1%	3%	5%
$N_2SA(m^2/g)$		78.0	78.6	79.4	83.3
$IA(mg/g)$		70.2	58.5	49.2	43.3
$DBP(ml/100g)$		125	125	125	126
$I_{sp-DB}(mJ/m^2)$		10.7	11.2	16.9	20.7
$(0.083 \times N_2SA + 7.3)$		13.8	13.8	13.9	14.2
$I_{sp-Dc}(mJ/m^2)$		59.1	61.9	68.6	71.3
$(0.53 \times N_2SA + 32)$		75.7	76.0	76.5	78.6

【0041】（2）-2 実施例1のii）に記載したと同様の処方により前記の硝酸酸化カーボンブラックを処理し、得られた処理カーボンブラックの特性を表7にま

\*クの調製

実施例1で用いたと同じカーボンブラックを使用し、酸化剤として硝酸水溶液を用いて酸化処理を行った。用いた硝酸水溶液の硝酸濃度は1、3および5重量%のものを用い、それぞれカーボンブラック2kgに対して2kg添加し、125℃のオーブン中で水分が1%以下となるまで約24時間乾燥して酸化処理カーボンブラックを得た。得られた酸化処理カーボンブラックの物理化学特性を表6に示した。

【0040】

【表6】

とめた。

【0042】

【表7】

特性	Run No.	13	14	15	16
硝酸濃度 (重量%)		未処理	1%	3%	5%
N <sub>2</sub> SA(m <sup>2</sup> /g)		78.0	81.3	84.8	87.6
IA(mg/g)		73.3	73.8	70.1	65.6
DBP(ml/100g)		125	126	126	127
I <sub>sp-DE</sub> (mJ/m <sup>2</sup> )		14.8	21.1	25.6	29.8
(0.083×N <sub>2</sub> SA+7.3)		13.8	14.0	14.3	14.6
I <sub>sp-DC</sub> (mJ/m <sup>2</sup> )		75.0	78.3	90.6	105.1
(0.53×N <sub>2</sub> SA+32)		75.7	77.5	79.5	81.1

【0043】(2)-3 ゴム配合物の特性 20\*ら組成物の特性を測定して表8~9に示した。  
 上記のRun No. 9~16のカーボンブラックを用 【0044】  
 い、表3に記載の配合組成のゴム組成物を加硫し、これ\* 【表8】

ゴム特性	Run No.	9	10	11	12
反発弾性 (%)		61	63	64	64
損失係数(tan δ)		100	94	92	88
ランボーン 耐摩耗性指数					
スリップ率 25%	100	97	96	95	
スリップ率 60%	100	99	97	92	
硬度 (Hs)		66	66	66	66
300%モジュラス (MPa)		15.9	15.4	15.4	15.3
引張り強さ(MPa)		24.1	24.0	23.6	22.8
伸び (%)		401	397	405	409

【0045】

【表9】

ゴム特性      Run No.	13	14	15	16
反発弾性 (%)	62	63	64	64
損失係数(tan δ)	99	92	89	86
ランボーン 耐摩耗性指数				
スリップ率 25%	100	101	102	102
スリップ率 60%	100	102	102	102
硬度 (Hs)	66	65	65	64
300%モジュラス (MPa)	16.1	16.2	16.2	16.4
引張り強さ(MPa)	23.6	23.1	23.0	23.8
伸び (%)	396	381	379	372

【0046】表8～9から明らかなように、酸化剤として硝酸水溶液を用いて酸化処理し、かつこれに引き続いて不活性ガス中で熱処理したカーボンブラックは、対照例Run No. 9と実施例のRun No. 14～16を比較すると実施例1の結果と同じように本発明のメリットは明らかである。

【0047】実施例3（各種カーボンブラック処理物とそのゴム特性）

i) 実施例1で用いた旭#70-IHの外に、HAF\*30

\*級カーボンブラック（旭#70）、ISAF級カーボンブラック（旭#80）およびISAF級低コストラクターカーボンブラック（旭#80L）を用い、実施例1における反応時間を2時間としてオゾン処理を行い、さらに加熱処理を1時間行った。

【0048】このときの未処理品および処理品の物理化学特性をまとめて表10および表11に示す。

【表10】

商 品 名	旭#70-IH		旭#70	
特 性      Run No.	1	7	17	18
N <sub>2</sub> SA(m <sup>2</sup> /g)	78.0	80.3	77.2	79.6
IA(mg/g)	70.2	60.8	80.5	71.0
DBP(ml/100g)	125	124	102	102
I <sub>sp-DB</sub> (mJ/m <sup>2</sup> )	10.7	25.6	10.5	24.8
(0.083×N <sub>2</sub> SA+7.3)	13.8	14.0	13.7	13.9
I <sub>sp-DC</sub> (mJ/m <sup>2</sup> )	59.1	84.7	61.3	85.6
(0.53×N <sub>2</sub> SA+32)	75.7	77.0	72.9	74.2

商 品 名	旭#80		旭#80L	
特性 Run No.	19	20	21	22
N <sub>2</sub> SA(m <sup>2</sup> /g)	115.4	118.3	108.2	110.5
IA(mg/g)	118.3	109.7	111.5	100.3
DBP(ml/100g)	114	116	81	81
I <sub>p-DB</sub> (MJ/m <sup>2</sup> )	13.2	27.6	12.7	26.9
(0.083×N <sub>2</sub> SA+7.3)	16.9	17.1	16.3	16.5
I <sub>p-DC</sub> (MJ/m <sup>2</sup> )	82.8	102.5	81.3	98.7
(0.53×N <sub>2</sub> SA+32)	93.2	94.5	89.3	90.6

注) Run No. 1, 17, 19および21のカーボンブラックは未処理のオリジナル品である。

【0050】ii) ゴム配合特性

\*13に示した。

前記表10および11のカーボンブラックについて、実

【0051】

施例1の(2)表3で示した処方によりゴム配合物を調

【表12】

製し、そのゴム特性を測定して、その結果を表12から\*

商 品 名	旭#70-IH		旭#70	
ゴム特性 Run No.	1	7	17	18
反発弾性(%)	61	64	56	60
損失係数(tan δ)	100	90	114	103
ランボーン 耐摩耗性指数				
スリップ率 25%	100	102	102	104
スリップ率 60%	100	105	98	100
硬度(Hs)	66	64	66	64
300%モジュラス (MPa)	15.9	15.8	16.1	15.9
引張り強度(MPa)	24.1	22.6	23.1	23.0
伸び (%)	401	380	393	390

【0052】

【表13】

商 品 名	旭#80		旭#80L	
ゴム特性      Run No.	19	20	21	22
反発弾性 (%)	50	55	47	53
損失係数(tan δ)	130	118	134	123
ランボーン 耐摩耗性指数				
スリップ率 25%	120	124	122	124
スリップ率 60%	118	123	110	112
硬度 (Hs)	68	66	66	64
300%モジュラス (MPa)	14.2	13.8	11.8	11.5
引張り強度(MPa)	20.4	20.3	16.7	15.9
伸び (%)	438	440	501	498

【0053】表12～13の結果から明らかなように旭#70-IHだけではなく本発明で示した表面積範囲およびストラクチャー範囲にあり、かつ2つの表面自由エネルギーが本発明の条件を満たすカーボンブラックでは損失係数が大きく改善され、これにもかかわらず耐摩耗指数は同等または優れていることが明らかである。

【0054】実施例4（粉末カーボンブラックの処理物）

i) オゾン酸化処理カーボンブラックの調製

実施例1で、乾燥・造粒処理を行わない粉末状の旭#7

0-IH (N<sub>2</sub>SA79, 3m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量130ml/100g)を用い、実施例1記載の処理方法を粉末状カーボンブラックに適するよう条件を変えてオゾン処理を行った。即ちカーボンブラック充填量は500g、オゾン（発生量：2g/時間）を含む空気の流量は0.1Nm<sup>3</sup>/時間、回転ドラムは1rpmの条件で行った。その他の条件は実施例1と同じ条件で行った。

【0055】このときの物理化学特性およびIGCにより測定した表面エネルギーについて表14に示した。

【表14】

特性	Run No.	23	24	25	26
$N_2 SA (m^2/g)$		79.3	80.1	80.8	82.3
$IA (mg/g)$		74.5	54.6	38.3	19.6
$DBP (ml/100g)$		130	130	132	131
$I_{sp-DE} (mJ/m^2)$		12.3	15.6	22.7	29.8
$(0.083 \times N_2 SA + 7.3)$		13.9	13.9	14.0	14.1
$I_{sp-DC} (mJ/m^2)$		55.2	54.6	52.5	51.8
$(0.53 \times N_2 SA + 32)$		74.0	74.5	74.8	75.6
処理時間(h)		0	1	2	3

【0056】ii) 熱処理カーボンブラックの調製  
i) で調製したオゾン処理カーボンブラック (Run No. 23は未処理) について前記Run No. 23～26の試料をドラム型反応管中で、窒素ガスを0.1 Nm<sup>3</sup>/時間の速度で通気しながら450℃の温度で1 \*

20 \*時間の加熱処理を行った。

【0057】このときの結果をRun No. 27～30として表15に示した。

【表15】

特性	Run No.	27	28	29	30
$N_2 SA (m^2/g)$		79.5	81.3	82.4	83.6
$IA (mg/g)$		75.2	68.3	65.2	61.3
$DBP (ml/100g)$		131	132	132	131
$I_{sp-DE} (mJ/m^2)$		14.2	20.3	23.8	27.1
$(0.083 \times N_2 SA + 7.3)$		13.9	14.0	14.1	14.2
$I_{sp-DC} (mJ/m^2)$		73.2	78.8	82.5	86.6
$(0.53 \times N_2 SA + 32)$		74.1	75.1	75.7	76.3

【0058】iii) ゴム配合特性  
上記のRun No. 23～30のカーボンブラックを用い、表3に記載の配合組成のゴム組成物を加硫し、こ

れら組成物の特性を測定して表16～17に示した。

【表16】

ゴム特性 Run No.	23	24	25	26
反発弾性 (%)	62	63	64	64
損失係数(tan δ)	100	96	94	91
ランボーン 耐摩耗性指数				
スリップ率 25%	100	98	97	91
スリップ率 60%	100	83	75	66
硬度(Hs)	66	66	64	64
300%モジュラス (MPa)	16.8	13.5	12.2	9.7
引張り強さ(MPa)	25.3	24.2	23.8	22.3
伸び (%)	395	426	465	499

【表17】

ゴム特性 Run No.	27	28	29	30
反発弾性 (%)	62	64	65	65
損失係数(tan δ)	99	93	92	89
ランボーン 耐摩耗性指数				
スリップ率 25%	97	100	101	102
スリップ率 60%	92	102	104	104
硬度(Hs)	66	66	65	64
300%モジュラス (MPa)	17.1	16.9	16.3	16.3
引張り強さ(MPa)	24.9	25.1	25.3	25.1
伸び (%)	380	392	390	389

【0059】表16～17の結果から明らかなように、粉末状のカーボンブラックにおいてもこれら処理により本発明の要件を満たすことが確認され、かつゴム特性においても耐摩耗性などの機械的特性を維持しながら、発熱性が大きく改良されることが確かめられた。

【0060】

【効果】従来、ゴム組成物の耐摩耗性と低発熱性は二律 50

背反の特性と考えられていたが、本発明のカーボンブラックを配合したゴム組成物は、この点をブレークスルーし、耐摩耗性を向上させつつ、低発熱性の条件をクリアすることに成功したものである。

【0061】以下に本発明の実施態様項を列記する。

1. 窒素吸着比表面積(N<sub>2</sub>SA)が70～130m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量が80～130ml/100gの基本

特性を有するカーボンブラックにおいて、インバースガスクロマトグラフィー (Inverse Gas Chromatography, 以下IGCと略称する) 法を使用し、プローブとしてジエチルエテルを用いた \*

$$I_{sp-DE} (mJ/m^2) > 0.083 \times N_2SA + 7.3 \dots (1)$$

を満足し、かつ、プローブとしてジクロロメタンを用いたときの表面自由エネルギー ( $mJ/m^2$ ) 測定値  $I$  ※

$$I_{sp-DC} (mJ/m^2) > 0.56 \times N_2SA + 32.0 \dots (2)$$

を満足するものであることを特徴とする低発熱性カーボンブラック。

2. 窒素吸着比表面積 ( $N_2SA$ ) が  $60 \sim 130 m^2/g$ 、DBP吸着量  $75 \sim 130 ml/100g$  の基本特性を有するカーボンブラックを酸化処理し、引き続き熱処理することを特徴とする前項1記載の低発熱性カーボンブラックの製法。

3. 前記熱処理が、 $300 \sim 600^\circ C$  で30分～3時間行うものである前項2記載の低発熱性カーボンブラックの製法。

4. 前記熱処理が不活性雰囲気下、 $400 \sim 500^\circ C$  で

\*きの表面自由エネルギー ( $mJ/m^2$ ) 測定値  $I_{sp-DE}$  が下記式 (1)

【数10】

※ $I_{sp-DC}$  が下記式 (2)

【数11】

1～2時間行うものである前項2記載の低発熱性カーボンブラックの製法。

5. 前記酸化処理が、オゾンまたは硝酸水溶液を用いて行うものである前項2～4のいずれか記載の低発熱性カーボンブラックの製法。

6. ゴム成分100重量部当り、請求項1記載のゴム用カーボンブラック20～150重量部を含有することを特徴とするゴム組成物。

【図面の簡単な説明】

【図1】 分子断面積 ( $\sigma$ ) と標準自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) の関係を示すグラフである。

【図1】

